

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000037965 A**

(43) Date of publication of application: **08.02.00**

(51) Int. Cl.

B41N 1/08

B41N 3/03

(21) Application number: **10209846**

(22) Date of filing: **24.07.98**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **SAWADA HIROKAZU
SAKAKI HIROKAZU**

(54) **LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE SUBSTRATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a lithographic printing plate substrate having superior surface roughening efficiency in the electrochemical surface roughening, uniform pits and superior fitness and adherence to a printer as a lithographic printing plate.

SOLUTION: The surface roughening treatment including the electrochemical roughening is applied

on the surface of a plate material containing Fe: 0.05-0.5 wt.%, Si: 0.03-0.15 wt.%, Cu: 0.006-0.03 wt.% and Ti: 0.010-0.040 wt.% and also 1-100 ppm element or elements of at least one kind selected out of Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, C, Ge, P, As, S, Se, Te and Po and also containing unavoidable impurities and Al forming the remaining portion of the plate material, and the Al purity thereof is 99.0 wt.% or more.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Fe: 0.05 - 0.5wt% and Si:0.03 - 0.15wt%, Cu: 0.006 - 0.03wt% and Ti:0.010 - 0.040wt%, And at least one sort of elements chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, C, germanium, P, As, S, Se, Te, and Po A base material for the lithography versions characterized by coming to give split-face-ized processing which 1-100 ppm is contained, and the remainder consists of an unescapable impurity and aluminum, and includes electrochemical split-face-ization for a front face of a plate whose aluminum purity is more than 99.0wt%.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention is excellent in the split-face-ized effectiveness at the time of electrochemical-split-face-ization-processing about the base material for the lithography versions, and relates to the base material for the lithography versions with a very uniform split-face-ized configuration.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the aluminum alloy board is used as a base material for the lithography versions. And split-face-ized processing is performed in order that this aluminum alloy board may give adhesion with a sensitization layer, and the water retention of the non-image section. It is the electrochemical split-face-ized method and acid solution which carry out electrolytic etching of the front face of an aluminum alloy board from the former as the split-face-ized method using the electrolytic solution which makes a subject mechanical split-face-ized methods, such as a ball grain and a brush grain, a hydrochloric acid, a nitric acid, etc. Although the chemical split-face-ized method which etches the front face of an aluminum alloy board is learned, in recent years, the split face acquired by the electrochemical split-face-ized method has a homogeneous pit (irregularity), and since it excels in the printing engine performance, it is becoming in use to split-face-ize combining this electrochemical split-face-ized method and other split-face-ized methods.

[0003] In connection with it, the attempt which gathers the effectiveness of electrolytic etching and reduces split-face-ized processing cost is made on the occasion of electrochemical split-face-ized processing, and examination about the alloy presentation of an aluminum alloy board is also performed. For example, in JP,9-316582,A, it is about Fe:0.2 - 0.6wt% and Si:0.03 - 0.1wt% and Zn:0.04 - 0.10wt%. The aluminum alloy board an implication and whose ratio of concentration (Zn/Fe) are 0.2 or more again to JP,9-279272,A Ti:0.005 - 0.05wt% and nickel:0.005 - 0.20wt% is included Si:0.03 - 0.15wt% Fe:0.2 - 0.6wt%. The aluminum alloy board with which the intermetallic compound of these metals and aluminum serves as the amount of specification again and to JP,9-272937,A Ti:0.005 - 0.05wt% and nickel:0.005 - 0.20wt% is included Si:0.03 - 0.15wt% Fe:0.2 - 0.6wt%. furthermore, Cu, Zn:0.005 - 0.05wt%, In and Sn, and Pb:0.001 - 0.020wt% -- the included aluminum alloy board -- moreover, to JP,9-289274,A Fe: 0.2 - 0.6wt% and Si:0.03 - 0.15wt% and Ti:0.005 - 0.05wt% and nickel:0.005 - 0.20wt%, Ga: The aluminum alloy board 0.005 - 0.05wt%, a V:0.005-0.020wt% implication, and whose ratio of concentration (Ti+Ga)/V are 15 or less is indicated. The aluminum alloy board indicated by these official reports means forming a uniform pit in spite of short-time electrolytic etching by adding the specific metal (Zn, nickel, In, Sn, Pb, Ti, V, Ga) which has the operation which adjusts the potential difference between an aluminum matrix and an intermetallic compound.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the wearing nature and adhesion of a printing machine to a printing cylinder when aluminum purity falling too much depending on balance with other components, and using as the lithography version the conventional aluminum alloy board which was mentioned above while the initial complement of the specific metal added

caused many (they are dozens - thousands of ranges by ppm conversion) cost high worsen.

[0005] It aims at offering the cheap base material for the lithography versions which this invention was made in view of such a condition, and was excellent in the split-face-ized effectiveness in electrochemical split-face-ized processing, and was excellent also in the wearing nature and adhesion to a printing machine when a pit being uniform and considering as the lithography version further.

[0006]

[Means for Solving the Problem] a result of having repeated research wholeheartedly this invention persons solving the above-mentioned technical problem -- a specific metal -- the addition -- **** -- even if small, it finds out promoting electrolytic etching of an aluminum alloy board in electrochemical split-face-ized processing, and it came to complete this invention. The above-mentioned object Namely, this invention [Fe:0.05 - 0.5wt% of], and Si:0.03 - 0.15wt%, Cu: 0.006 - 0.03wt% and Ti:0.010 - 0.040wt%, And at least one sort of elements chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, C, germanium, P, As, S, Se, Te, and Po It is attained by base material for the lithography versions characterized by coming to give split-face-ized processing which 1-100 ppm is contained, and the remainder consists of an unescapable impurity and aluminum, and includes electrochemical split-face-ization for a front face of a plate whose aluminum purity is more than 99.0wt%.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to details. As for Fe, 0.05 - 0.5wt% is added in the base material for the lithography versions of this invention. Fe is an element which combines with other elements in an aluminum alloy, and forms the eutectic compound of an aluminum-Fe system. Since the eutectic compound of this aluminum-Fe system has the effect which forms a uniform electrolysis split face while making a recrystallization grain detailed, less than [0.05wt%], this effect is not acquired for the content of Fe, but the homogeneity of a pit falls with the lack of electrolysis. On the other hand, if Fe content exceeds 0.5wt(s)%, a big and rough compound will be formed and an electrolysis split-face-ized side will become an ununiformity. Moreover, when thinking the reinforcement when considering as a base material as important, it is desirable to make the content of Fe into 0.2 - 0.4wt%. Fe has the effect which raises the mechanical strength of an aluminum alloy other than the above-mentioned effect, therefore it lifting-comes to be easy of a version piece, in case a mechanical strength passes low and a content attaches in the printing cylinder of a printing machine as a lithography version less than [0.2wt%]. On the other hand, since fitness nature comes to be inferior and it lifting-comes to be easy of a version piece during printing in case it will become the high intensity beyond the need and will attach in the printing cylinder of a printing machine as a lithography version, if a content exceeds 0.4wt(s)%, it is not desirable. The case of the printing version used for a proof use becomes however, less important for the constraint about these fitness nature or reinforcement.

[0008] Since Si is contained as an unescapable impurity in aluminum metal which is raw material, in order that it may prevent the variation by the raw-material difference, minute amount addition of it is carried out intentionally in many cases. When the content exceeded 0.15wt(s)% and it prints at that time, there is nonconformity that the non-image section dirt-comes to be easy. On the other hand, since it may already have a content beyond 0.03wt% depending on raw material, the numeric value below this is not realistic. Moreover, Si has the effect which forms aluminum-Fe-Si system metallic compounds, and equalizes an electrolysis split face, therefore, less than [0.03wt%], this effect is not acquired for a content. Furthermore, since a high grade aluminum metal expensive in order to maintain less than [0.03wt%] as a content is needed, it is not realistic from this point. therefore, the content of Si -- 0.03 - 0.15wt% -- it may be 0.04 - 0.10wt% preferably.

[0009] Cu is an element very important when controlling electrochemical split-face-ization. Therefore, since, a uniform pit is not formed. [resisting / of the scaling coat at the time of forming a pit electrochemically / a content] [too little / less than / 0.006wt%] On the other hand, if a content exceeds 0.03wt(s)%, since resistance of the scaling coat at the time of forming a pit in reverse will become excessive, a big and rough pit becomes is easy to be generated. The

uniformity of this pit generation is an indispensable item in order to acquire the outstanding printability. therefore, the content of Cu -- 0.006 - 0.03wt% -- it may be 0.01 - 0.02wt% preferably.

[0010] Ti is added in order to make detailed conventionally the crystalline structure at the time of casting. this invention -- 0.010 - 0.040wt% -- it is the form of an aluminum-Ti alloy 0.020 - 0.030wt% of preferably, or is added in the form of an aluminum-B-Ti alloy. Since resistance of the scaling coat at the time of forming a pit in electrochemical split-face-ized processing becomes [too little] when an addition exceeds 0.040wt(s)%, the nonconformity that a uniform pit is no longer formed arises. There is nonconformity of on the other hand producing a defect with the trace of the cast structure where it is big and rough even after an addition makes the thickness of 0.1-0.5mm through various processes, since cast structure is not made detailed less than [0.010wt%] remarkable in ***** and appearance.

[0011] In this invention, it is characterized by carrying out minute amount addition of at least one sort of elements chosen from Li, Na, K, Rb, Cs, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, C, germanium, P, As, S, Se, Te, and Po in addition to the above-mentioned component. In electrochemical split-face-ized processing, these elements promote electrolytic etching, have the effect of raising the homogeneity of a pit, and, moreover, discover the effect in **** small quantity. As an addition, if at least 1 ppm adds, it is enough. Moreover, the addition beyond the need is 100 ppm or less as a maximum desirably from a viewpoint of profitability. Therefore, physical properties demanded as a base material for the lithography versions, such as a mechanical strength and flexibility, are not affected at all. In addition, two or more sorts of above-mentioned additions are those sum totals, when using together. Moreover, in case it casts after fusing aluminum metal and preparing to a predetermined alloy content as the addition method of these elements, the method of adding as raw material, the method of adding in the processing liquid in electrochemical split-face-ized down stream processing, or the method of adding at an upstream process from electrochemical split-face-ized down stream processing can be adopted.

[0012] Although it is an unescapable impurity and aluminum except each component mentioned above, in this invention, the aluminum purity of an aluminum alloy needs to be more than 99.0wt%. If the mechanical strength of an aluminum alloy usually has low aluminum purity depending on aluminum purity, the flexibility of an aluminum alloy will become low. Therefore, if the content of the component mentioned above becomes high too much, nonconformity, like the wearing nature to the printing machine when considering as the base material for the lithography versions worsens will come to arise.

[0013] The following method is employable in order to make the above-mentioned aluminum alloy into a plate. First, according to a conventional method, defecation processing is performed and the aluminum alloy molten metal adjusted to the predetermined alloy content is cast. The filter which uses the so-called rigid media filters, such as degasifying processing using flux processing, Ar gas, Cl gas, etc., and a ceramic-tube filter, a ceramic form filter, an alumina flake, alumina balls, etc. as a filtering medium in order to remove unnecessary gas, such as hydrogen in a molten metal, in defecation processing, and filtering using a grass cloth filter etc. Or processing which combined degasifying and filtering is performed.

[0014] Subsequently, the above-mentioned molten metal is cast. About the casting method, there are a method using fixed mold represented by the direct chill casting process and a method using actuation mold represented by the continuous casting process, and any method is possible. For example, when DC casting is performed, the ingot of 300-800mm of board thickness can be manufactured. the ingot -- a conventional method -- following -- facing -- a surface -- 1-10mm is cut desirably 1-30mm. Then, soak-ized processing is performed if needed. When performing soak-ized processing, heat treatment of 1 hours or more and 48 hours or less is performed at 450-620 degrees C so that an intermetallic compound may not make it big and rough. When shorter than 1 hour, the effect of soak-ized processing serves as imperfection. Subsequently, hot rolling and cold rolling are performed and it considers as an aluminum rolled plate. As an initiation temperature of hot rolling, it considers as the range of 350-500 degrees C. Intermediate-annealing processing may be performed to the middle a front or the back. [cold

rolling] The heat-treatment for 120 or less seconds can be desirably used for the intermediate-annealing conditions in this case at 450–550 degrees C 360 or less seconds by 400–600 degrees C using the method of heating at 350–500 degrees C desirably by 280 degrees C – 600 degrees C for 2 to 10 hours for 2 to 20 hours using a batch type annealing furnace, and a continuous annealing furnace. The crystalline structure can also be made fine if it heats with the programming rate of 10 degrees C/second or more using a continuous annealing furnace. Predetermined thickness, for example, the aluminum alloy board to which 0.1–0.5mm was made, may improve smoothness by orthodontic appliance, such as a roller leveler and a tension leveler, further like the above. Moreover, in order to process a board width into predetermined width, letting a slitting machine line pass is also usually performed.

[0015] Thus, split-face-ized processing is performed in order to use the made aluminum alloy board as the base material for the lithography versions subsequently. As mentioned above, it is desirable for the aluminum alloy board of this invention to fit electrochemical split-face-ized processing, therefore to combine suitably electrochemical split-face-ized processing, and mechanical split-face-ized processing and/or chemical split-face-ized processing as split-face-ized processing. Since electrochemical split-face-ized processing is easy to give detailed irregularity to the front face of an aluminum alloy board, it is suitable for making the lithography version which was excellent in printing nature. This electrochemical split-face-ized processing is performed in the aqueous solution which makes a nitric acid or a hydrochloric acid a subject using a direct current or an alternating current. The pit of the shape of a crater with an average diameter of about 0.5–20 micrometers or a honeycomb is generable at 30 – 100% of rate of area on an aluminum front face with this split-face-ization. The pit prepared here has the operation which improves the dirt hard and print durability of the non-image section of the printing version. Moreover, in electrochemical split-face-ized processing, a product with quantity of electricity which is required in order to establish sufficient pit in a front face, i.e., current, and the resistance welding time serves as important conditions in the formation of an electrochemical split face. It is desirable also from a viewpoint of energy saving that pit sufficient with smaller quantity of electricity can be formed. In this invention, although especially the terms and conditions of this electrochemical split-face-ized processing are not limited and can be performed on general conditions, in any case, necessary quantity of electricity is substantially reducible.

[0016] Mechanical split-face-ized processing combined with this is performed in order to make an aluminum alloy board front face into 0.35–1.0 micrometers of average surface roughness generally. In this invention, especially the terms and conditions of this mechanical split-face-ized processing can be performed according to the method indicated by JP,6-135175,A and JP,50-40047,B, for example, although not restricted. Moreover, especially chemical split-face-ized processing is not restricted, either and a well-known method can be followed.

[0017] Although anodizing is performed in order to continue at the above-mentioned split-face-ized processing and to usually raise the abrasion resistance of the front face of an aluminum alloy board, it is desirable to perform anodizing also in this invention. Anythings can be used if a porosity oxide film is formed as an electrolyte used for this anodizing. Generally a sulfuric acid, a phosphoric acid, oxalic acid, chromic acids, or those mixed liquor are used. The concentration of those electrolytes is suitably decided according to an electrolytic class. Since the processing conditions of anodic oxidation change with the electrolyte to be used, it cannot generally specify, but generally, 1 – 80wt%, electrolytic concentration is suitable for it, if solution temperature is in 5–70 degrees C, current density 1 – 60 A/dm², voltage 1–100V, and the range for 10 seconds – electrolysis time amount 300 seconds.

[0018] Moreover, in order to improve the dirt engine performance at the time of printing, it may rinse, after it rinses after performing electrochemical split-face-ized processing and rinsing and an alkali solution performs slight etching processing, and H₂SO₄ solution performs De Dis Matt, and direct-current electrolysis may be succeedingly performed in H₂SO₄ solution, and an anodic oxide film may be prepared. Furthermore, hydrophilization processing by silicate etc. may be performed if needed.

[0019] Although the base material for the lithography versions of this invention is obtained as

mentioned above, this base material has the high homogeneity of a pit, and the lithography version excellent in the printing engine performance is obtained. What is necessary is to apply and dry sensitization material and just to form a sensitization layer in a front face, in order to consider as the lithography version. In addition, especially sensitization material is not limited and can usually use what is used for the photosensitive lithography version. And it can consider as the printing version which can attach an image in a printing machine by performing baking and a development, and gum length processing using a lith film. Moreover, if a high sensitivity sensitization layer is prepared, an image can also be directly burned using laser.

[0020]

[Example] The aluminum alloy of the presentation shown in a table 1 was spent on **--SU, as shown in a table 2 at this, various elements were added and the aluminum alloy board of an example and the example of a comparison was created. And the following split-face-ized processings were performed about each aluminum alloy board. First, the NaOH solution performed etching processing, after [rinsing] HNO3 solution performed the desmut treatment, and electrochemical split-face-ized processing was further performed by performing alternating current electrolysis in after [rinsing] HNO3 solution. After rinsing, in order to remove the smut produced in electrochemical split-face-ized processing, H2SO4 solution performed De Dis Matt.

[0021] Quantity of electricity taken to make a uniform pit on the whole surface was investigated and evaluated about each example and the example of a comparison here. Moreover, the homogeneity of the pit at that time was also doubled and evaluated. In order to investigate quantity of electricity by which a pit is made on the whole surface, after changing the quantity of electricity conditions and performing electrochemical split-face-ized processing, the front face was observed using SEM and quantity of electricity which the pit has formed in the whole surface was determined. The homogeneity of a pit carried out SEM observation and judged the split face. The result was shown in a table 2. In addition, quantity of electricity is the relative value which set the example -1 of a comparison to 1.

[0022]

[A table 1]

表 1

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
①	0.06	0.30	0.017	0.001	0.001	0.001	0.03
②	0.15	0.35	0.006	0.001	0.010	0.001	0.03

[0023]

[A table 2]

表 2

	基本成分	添加 元素	添加量 (ppm)	ビット全面形成に必要な電気量 比較例-1を1として比較	ビットの 均一性
実施例-1	成分①	Li	10	0.9	良
実施例-2	成分①	Na	10	0.9	良
実施例-3	成分①	K	10	0.9	良
実施例-4	成分①	Rb	10	0.9	良
実施例-5	成分①	Cs	10	0.9	良
実施例-6	成分①	Ca	10	0.9	良
実施例-7	成分①	Sr	10	0.9	良
実施例-8	成分①	Ba	10	0.9	良
実施例-9	成分①	Sc	10	0.9	良
実施例-10	成分①	Y	10	0.9	良
実施例-11	成分①	Nb	10	0.9	良
実施例-12	成分①	Ta	10	0.9	良
実施例-13	成分①	Mo	10	0.9	良
実施例-14	成分①	W	10	0.9	良
実施例-15	成分①	Tc	10	0.9	良
実施例-16	成分①	Re	10	0.9	良
実施例-17	成分①	Ru	10	0.9	良
実施例-18	成分①	Os	10	0.9	良
実施例-19	成分①	Rh	10	0.9	良
実施例-20	成分①	Ir	10	0.9	良
実施例-21	成分①	Pd	10	0.9	良
実施例-22	成分①	Pt	10	0.9	良
実施例-23	成分①	Ag	10	0.9	良
実施例-24	成分①	Au	10	0.9	良
実施例-25	成分①	C	10	0.9	良
実施例-26	成分①	Ge	10	0.9	良
実施例-27	成分①	P	10	0.9	良
実施例-28	成分①	As	10	0.9	良
実施例-29	成分①	S	10	0.9	良
実施例-30	成分①	Se	10	0.9	良
実施例-31	成分①	Te	10	0.9	良
実施例-32	成分①	Po	10	0.9	良
実施例-33	成分①	Mo	100	0.85	良
実施例-34	成分②	Mo	10	0.9	良
比較例-1	成分①	無し	—	1	可
比較例-2	成分②	無し	—	1	可

[0024] The aluminum alloy board of an example is having added the specific element, and can be used as the base material for the lithography versions in which the effectiveness of electrochemical split-face-ized processing improved about ten percent, and the homogeneity of a pit was further excellent as shown in a table 2.

[0025] Although the above example showed the example which performed only electrochemical split-face-ized processing as split-face-ized processing, even if this invention is not limited to the above-mentioned example, for example, it combines mechanical split-face-ized processing and chemical split-face-ized processing with electrochemical split-face-ized processing, it cannot be overemphasized that the same effect is acquired.

[0026]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the base material for the lithography versions the effectiveness of electrochemical split-face-ized processing improved about ten percent, and the homogeneity of a pit excelled [base material] in having added the specific element further is obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-37965

(P2000-37965A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
B 4 1 N	1/08	B 4 1 N	2 H 1 1 4
	3/03	3/03	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-209846

(22) 出願日 平成10年7月24日 (1998.7.24)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 澤田 宏和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 榊 博和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム (参考) 2H114 AA04 AA14 DA04 FA06 GA08

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用支持体

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的粗面化処理における粗面化効率に優れ、かつピットが均一であり、さらに平版印刷版とした時の印刷機への装着性や密着性にも優れた安価な平版印刷版用支持体を提供する。

【解決手段】 Fe: 0.05~0.5wt%、Si: 0.03~0.15wt%、Cu: 0.006~0.03wt%、Ti: 0.010~0.040wt%、及びLi、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Nb、Ta、Mo、W、Tc、Re、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、C、Ge、P、As、S、Se、Te、Poから選ばれる少なくとも1種の元素を1~100ppm含有し、残部が不可避不純物とAlとからなり、かつAl純度が99.0wt%以上である板材の表面を、電気化学的粗面化を含む粗面化処理を施してなることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe:0.05~0.5wt%、Si:0.03~0.15wt%、Cu:0.006~0.03wt%、Ti:0.010~0.040wt%、及びLi、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Nb、Ta、Mo、W、Tc、Re、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、C、Ge、P、As、S、Se、Te、Poから選ばれる少なくとも1種の元素を1~100ppm含有し、残部が不可避不純物とAlとからなり、かつAl純度が99.0wt%以上である板材の表面を、電気化学的粗面化を含む粗面化処理を施してなることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用支持体に関し、特に電気化学的粗面化処理する際の粗面化効率に優れ、かつ粗面化形状が非常に均一な平版印刷版用支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、平版印刷版用支持体としてアルミニウム合金板が用いられている。そして、このアルミニウム合金板は、感光層との密着性及び非画像部の保水性を付与するために粗面化処理が施される。粗面化方法としては、従来から、ボールグレインやブラシグレイン等の機械的粗面化法、塩酸や硝酸等を主体とする電解液を用いてアルミニウム合金板の表面を電解エッチングする電気化学的粗面化法、酸溶液によりアルミニウム合金板の表面をエッチングする化学的粗面化法等が知られているが、近年では、電気化学的粗面化法により得られた粗面はピット（凹凸）が均質で、印刷性能に優れることから、この電気化学的粗面化法と他の粗面化方法とを組合わせて粗面化することが主流になってきている。

【0003】それに伴い、電気化学的粗面化処理に際して、電解エッチングの効率を上げて粗面化処理コストを低減する試みがなされており、アルミニウム合金板の合金組成に関する検討も行われている。例えば、特開平9-316582号公報には、Fe:0.2~0.6wt%、Si:0.03~0.1wt%及びZn:0.04~0.10wt%を含み、かつ濃度比（Zn/Fe）が0.2以上であるアルミニウム合金板が、また特開平9-279272号公報には、Fe:0.2~0.6wt%、Si:0.03~0.15wt%、Ti:0.005~0.05wt%及びNi:0.005~0.20wt%を含み、かつこれら金属とアルミニウムとの金属間化合物が特定量となるアルミニウム合金板が、また特開平9-272937号公報には、Fe:0.2~0.6wt%、Si:0.03~0.15wt%、Ti:0.005~0.05wt%及びNi:0.005~0.20wt%を含み、更にCu、Zn:0.005~0.05wt%、In、Sn、

Pb:0.001~0.020wt%含むアルミニウム合金板が、また特開平9-289274号公報には、Fe:0.2~0.6wt%、Si:0.03~0.15wt%、Ti:0.005~0.05wt%、Ni:0.005~0.20wt%、Ga:0.005~0.05wt%及びV:0.005~0.020wt%含み、かつ濃度比（Ti+Ga）/Vが15以下であるアルミニウム合金板が記載されている。これらの公報に記載されたアルミニウム合金板は、アルミニウムマトリクスと金属間化合物との間の電位差を調整する作用を有する特定の金属（Zn、Ni、In、Sn、Pb、Ti、V、Ga）を添加することにより、短時間の電解エッチングにもかかわらず、均一なピットを形成することを意図したものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に挙げたような従来のアルミニウム合金板は、添加される特定金属の必要量が多く（ppm換算で数十~数千の範囲）、コスト高を招くとともに、他の成分との兼ね合いによってはアルミニウム純度が下がり過ぎて、平版印刷版とした時の印刷機の版胴への装着性及び密着性が悪くなる。

【0005】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、電気化学的粗面化処理における粗面化効率に優れ、かつピットが均一であり、さらに平版印刷版とした時の印刷機への装着性及び密着性にも優れた安価な平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の金属はその添加量が極く僅かであっても電気化学的粗面化処理においてアルミニウム合金板の電解エッチングを促進することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、上記の目的は、本発明の、Fe:0.05~0.5wt%、Si:0.03~0.15wt%、Cu:0.006~0.03wt%、Ti:0.010~0.040wt%、及びLi、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Nb、Ta、Mo、W、Tc、Re、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、C、Ge、P、As、S、Se、Te、Poから選ばれる少なくとも1種の元素を1~100ppm含有し、残部が不可避不純物とAlとからなり、かつAl純度が99.0wt%以上である板材の表面を、電気化学的粗面化を含む粗面化処理を施してなることを特徴とする平版印刷版用支持体により達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の平版印刷版用支持体において、Feは0.05~0.5wt%が添加される。Feは、アルミニウム合金中で他の元素と結合してAl-Fe系の共晶化

化合物を形成する元素である。このAl-Fe系の共晶化合物は、再結晶粒を微細化するとともに、均一な電解粗面を形成する効果があるため、Feの含有量が0.05wt%未満ではこの効果が得られず、電解不足によりピットの均一性が低下する。一方、Fe含有量が0.5wt%を越えると、粗大化合物が形成されて電解粗面化面が不均一になる。また、支持体とした時の強度を重視する場合には、Feの含有量を0.2~0.4wt%とすることが望ましい。Feは上記の効果の他にアルミニウム合金の機械的強度を高める効果があり、従って含有量が0.2wt%未満では、機械的強度が低く過ぎて平版印刷版として印刷機の版胴に取り付ける際に、版切れを起こしやすくなる。一方、含有量が0.4wt%を越えると、必要以上の高強度となり、平版印刷版として印刷機の版胴に取り付ける際にフィットネス性が劣るようになり、印刷中に版切れを起こしやすくなるので望ましくない。但し、校正刷り用途に使う印刷版の場合は、これらフィットネス性や強度に関する制約は重要でなくなる。

【0008】Siは原材料であるAl地金に不可避不純物として含有されているため、原材料差によるバラツキを防ぐため、意図的に微量添加されることが多い。その際、含有量が0.15wt%を越えると印刷した際に、非画像部が汚れやすくなるという不具合がある。一方、原材料によっては既に0.03wt%以上の含有量を持つ場合があるため、これ未満の数値は現実的でない。また、SiはAl-Fe-Si系金属化合物を形成して電解粗面を均一化する効果があり、従って含有量が0.03wt%未満では、この効果が得られない。更に、含有量として0.03wt%未満を維持するためには、高価な高純度Al地金を必要とするためこの点からも現実的でない。従って、Siの含有量は0.03~0.15wt%、好ましくは0.04~0.10wt%とする。

【0009】Cuは電気化学的粗面化を制御する上で非常に重要な元素である。従って、含有量が0.006wt%未満では、電気化学的にピットを形成する際の表面酸化皮膜の抵抗が過小となるため、均一なピットが形成されない。一方、含有量が0.03wt%を越えると、逆にピットを形成する際の表面酸化皮膜の抵抗が過大となるため、粗大なピットが生成されやすくなる。このピット生成の均一さは、優れた印刷適性を得るために不可欠な項目である。従って、Cuの含有量は0.006~0.03wt%、好ましくは0.01~0.02wt%とする。

【0010】Tiは、従来より鋳造時の結晶組織を微細にするために添加される。本発明では0.010~0.040wt%、好ましくは0.020~0.030wt%がAl-Ti合金の形で、あるいはAl-B-Ti合金の形で添加される。添加量が0.040wt%を越える場合には、電気化学的粗面化処理においてピットを形成する際の表面酸化皮膜の抵抗が過小となるため、均一なピットが形成されなくなるという不具合が生じる。一方、添

加量が0.010wt%未満では、鋳造組織が微細化されないために、種々の工程を経て0.1~0.5mmの厚みに仕上げた後も、粗大な鋳造組織の痕跡が残こり、外観に著しい不良を生じるという不具合がある。

【0011】本発明においては、上記の成分に加えて、Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, C, Ge, P, As, S, Se, Te, Poから選ばれる少なくとも1種の元素を微量添加することとを特徴とする。これらの元素は、電気化学的粗面化処理において、電解エッチングを促進し、ピットの均一性を向上させる効果があり、しかも極く少量でその効果を発現する。添加量としては、少なくとも1ppm添加すれば十分である。また、必要以上の添加は、経済性の観点から望ましくなく、上限としては100ppm以下である。従って、平版印刷版用支持体として要求される機械的強度や柔軟性等の物理特性に何ら影響を与えることはない。尚、上記添加量は、複数種併用する場合にはそれらの合計である。また、これらの元素の添加方法としては、Al地金を溶融して所定の合金成分に調合した上で鋳造する際に、原材料として添加する方法、あるいは電気化学的粗面化処理工程での処理液に添加する方法、あるいは電気化学的粗面化処理工程より上流の工程で添加する方法が採用できる。

【0012】上記に挙げた各成分以外は、不可避不純物とアルミニウムであるが、本発明においてはアルミニウム合金のアルミニウム純度が99.0wt%以上である必要がある。アルミニウム合金の機械的強度はアルミニウム純度に依存し、通常アルミニウム純度が低いとアルミニウム合金の柔軟性は低くなる。従って、上記に挙げた成分の含有量が高くなり過ぎると、平版印刷版用支持体とした時の印刷機への装着性が悪くなる等の不具合が生じるようになる。

【0013】上記のアルミニウム合金を板材とするには、例えば下記の方法が採用できる。先ず、所定の合金成分に調整したアルミニウム合金溶湯を常法に従い清浄化処理を施し、鋳造する。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために、フラックス処理、Arガス、Clガス等を使った脱ガス処理や、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ、等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレック、アルミナボール等を濾材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を使ったフィルタリング。あるいは、脱ガスとフィルタリングを組み合わせた処理が行われる。

【0014】次いで、上記溶湯を鋳造する。鋳造方法に関しては、DC鋳造法に代表される、固定鋳型を用いる方法と、連続鋳造法に代表される、駆動鋳型を用いる方法とがあり、何れの方法も可能である。例えばDC鋳造

を行った場合、板厚300～800mmの鋳塊が製造できる。その鋳塊は、常法に従い、面削により表面の1～30mm、望ましくは、1～10mmが切削される。その後、必要に応じて、均熱化処理が行われる。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化してしまわないように、450～620℃で1時間以上、48時間以下の熱処理が施される。1時間より短い場合は、均熱化処理の効果が不十分となる。次いで、熱間圧延、冷間圧延を行って、アルミニウム圧延板とする。熱間圧延の開始温度としては、350～500℃の範囲とする。冷間圧延の、前、または後、またはその途中において中間焼鈍処理を施しても良い。この場合の中間焼鈍条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて280℃～600℃で2～20時間、望ましくは、350～500℃で2～10時間加熱する方法や、連続焼鈍炉を用いて400～600℃で360秒以下、望ましくは、450～550℃で120秒以下の加熱処理が採用できる。連続焼鈍炉を使って、10℃/秒以上の昇温速度で加熱すると、結晶組織を細かくすることもできる。上記の如く所定の厚さ、例えば0.1～0.5mmに仕上げられたアルミニウム合金板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善しても良い。また、板巾を所定の中に加工作るため、スリッターラインを通すことも通常行われる。

【0015】このようにして作られたアルミニウム合金板は、次いで平版印刷版用支持体とするために粗面化処理が施される。上述したように、本発明のアルミニウム合金板は電気化学的粗面化処理に適しており、従って、粗面化処理として電気化学的粗面化処理と、機械的粗面化処理及び／または化学的粗面化処理とを適宜組み合わせることが好ましい。電気化学的粗面化処理は、アルミニウム合金板の表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、印刷性の優れた平版印刷版を作るのに適している。この電気化学的粗面化処理は、硝酸または塩酸を主体とする水溶液中で、直流又は交流を用いて行われる。この粗面化により、平均直径約0.5～20μmのクレーターまたはハニカム状のピットをアルミニウム表面に30～100%の面積率で生成することが出来る。ここで設けたピットは、印刷版の非画像部の汚れ難さと耐刷力を向上する作用がある。また、電気化学的粗面化処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち電流と通電時間との積が電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成出来ることは、省エネの観点からも望ましい。本発明においては、この電気化学的粗面化処理の諸条件は特に限定されるものではなく、一般的な条件で行うことができるが、何れの場合も、所要電気量を大幅に削減することができる。

【0016】これと組み合わせられる機械的粗面化処理は、アルミニウム合金板表面を、一般的には平均表面粗さ0.35～1.0μmとする目的で行われる。本発明

においては、この機械的粗面化処理の諸条件は特に制限されるものではないが、例えば特開平6-135175号公報、特公昭50-40047号公報に記載されている方法に従って行うことができる。また、化学的粗面化処理も特に制限されるものではなく、公知の方法に従うことができる。

【0017】上記の粗面化処理に引き続き、通常はアルミニウム合金板の表面の耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施されるが、本発明においても陽極酸化処理を施すことが好ましい。この陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができる。一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはそれらの混合液が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質によって変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80wt%、液温は5～70℃、電流密度1～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～300秒の範囲にあれば適当である。

【0018】また、印刷時の汚れ性能を向上するため、電気化学的粗面化処理及び水洗を行った後、アルカリ溶液で軽度のエッチング処理を行ってから水洗しH₂SO₄溶液でデスマットを行った後水洗し、引き続きH₂SO₄溶液中で直流電解を行って陽極酸化皮膜を設けてもよい。更に、必要に応じて、シリケート等による親水化処理を施してもよい。

【0019】以上のようにして本発明の平版印刷版用支持体が得られるが、この支持体はピットの均一性が高く、印刷性能に優れた平版印刷版が得られる。平版印刷版とするには、表面に感光材を塗布・乾燥して感光層を形成すればよい。尚、感光材は特に限定されるものではなく、通常、感光性平版印刷版に用いられているものを使用できる。そして、リスフィルムを用いて画像を焼き付け・現像処理、ガム引き処理を行うことで、印刷機に取り付け可能な印刷版とすることができる。また、高感度な感光層を設けると、レーザを使って画像を直接焼き付けることも出来る。

【0020】

【実施例】表1に示す組成のアルミニウム合金をベースに使い、これに表2に示す如く各種元素を添加して実施例及び比較例のアルミニウム合金板を作成した。そして、各アルミニウム合金板について、以下の粗面化処理を施した。まず、NaOH溶液でエッチング処理を行い、水洗後HNO₃溶液でデスマット処理を行い、更に水洗後HNO₃溶液中で、交流電解を行うことで電気化学的粗面化処理を行った。水洗後、電気化学的粗面化処理で生じたスマットを除去するために、H₂SO₄溶液でデスマットを行った。

【0021】ここで各実施例、比較例について全面に均一なピットができるのに要する電気量を調べて評価し

た。また、その時のピットの均一性も合わせて評価した。ピットが全面に出来る電気量を調べるために、電気量条件を変えて電気化学的粗面化処理を行った後、SEMを使って表面を観察し、ピットが全面に形成できた電気量を決定した。ピットの均一性は粗面をSEM観察し*

*で判定した。結果を表2に示した。尚、電気量は比較例-1を1とした相対値である。

【0022】

【表1】

表1

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
①	0.06	0.30	0.017	0.001	0.001	0.001	0.03
②	0.15	0.35	0.006	0.001	0.010	0.001	0.03

【0023】

※ ※ 【表2】

表2

	基本成分	添加元素	添加量 (ppm)	ピット全面形成に必要な電気量 比較例-1を1として比較	ピットの均一性
実施例-1	成分①	Li	10	0.9	良
実施例-2	成分①	Na	10	0.9	良
実施例-3	成分①	K	10	0.9	良
実施例-4	成分①	Rb	10	0.9	良
実施例-5	成分①	Cs	10	0.9	良
実施例-6	成分①	Ca	10	0.9	良
実施例-7	成分①	Sr	10	0.9	良
実施例-8	成分①	Ba	10	0.9	良
実施例-9	成分①	Sc	10	0.9	良
実施例-10	成分①	Y	10	0.9	良
実施例-11	成分①	Nb	10	0.9	良
実施例-12	成分①	Ta	10	0.9	良
実施例-13	成分①	Mo	10	0.9	良
実施例-14	成分①	W	10	0.9	良
実施例-15	成分①	Tc	10	0.9	良
実施例-16	成分①	Re	10	0.9	良
実施例-17	成分①	Ru	10	0.9	良
実施例-18	成分①	Os	10	0.9	良
実施例-19	成分①	Rh	10	0.9	良
実施例-20	成分①	Ir	10	0.9	良
実施例-21	成分①	Pd	10	0.9	良
実施例-22	成分①	Pt	10	0.9	良
実施例-23	成分①	Ag	10	0.9	良
実施例-24	成分①	Au	10	0.9	良
実施例-25	成分①	C	10	0.9	良
実施例-26	成分①	Ge	10	0.9	良
実施例-27	成分①	P	10	0.9	良
実施例-28	成分①	As	10	0.9	良
実施例-29	成分①	S	10	0.9	良
実施例-30	成分①	Se	10	0.9	良
実施例-31	成分①	Te	10	0.9	良
実施例-32	成分①	Po	10	0.9	良
実施例-33	成分①	Mo	100	0.85	良
実施例-34	成分②	Mo	10	0.9	良
比較例-1	成分①	無し	-	1	可
比較例-2	成分②	無し	-	1	可

【0024】表2に示す通り、実施例のアルミニウム合金板は特定の元素を加えたことで、電気化学的粗面化処理の効率が約1割向上し、かつピットの均一性が一層優れた平版印刷版用支持体にすることが出来る。

【0025】以上の実施例では、粗面化処理として、電気化学的粗面化処理のみを行った例を示したが、本発明は上記の例には限定されず、例えば機械的粗面化処理や

化学的粗面化処理を電気化学的粗面化処理と組み合わせても同様な効果が得られることはいうまでもない。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特定の元素を加えたことで、電気化学的粗面化処理の効率が約1割向上し、かつピットの均一性が一層優れた平版印刷版用支持体が得られる。